

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 03-087752
(43)Date of publication of application : 12.04.1991

(51)Int.Cl. 603G 9/08

(21)Application number : 01-223137	(71)Applicant : CANON INC
(22)Date of filing : 31.08.1989	(72)Inventor : NAGATSUKA TAKAYUKI OKADO KENJI KANBAYASHI MAKOTO

(54) ELECTROSTATIC CHARGE DEVELOPING DEVELOPER

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a developer high in image density and superior in thin line reproduction performance and highlight gradation by using a developer and magnetic particles each having a cohesion degree satisfying specified conditions.

CONSTITUTION: The developer comprises a toner containing nonmagnetic colorant-containing particles and a fluidity-donor, and magnetic particles, and the cohesion degree of the developer (a%) and that of the magnetic particles alone (b%) are regulated so as to satisfy the following expressions: $8 < a < 60$, $2 < b < 14$, and $2 < a/b < 15$, preferably, $10 < a < 50$, $3 < b < 10$, and $4 < a/b < 10$, thus permitting scattering of the toner to be prevented and an image superior in image quality to be obtained.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]
[Date of sending the examiner's decision of rejection]
[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]
[Date of final disposal for application]
[Patent number]
[Date of registration]
[Number of appeal against examiner's decision of rejection]
[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]
[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11)特許番号

第2759516号

(45)発行日 平成10年(1998) 5月28日

(24)登録日 平成10年(1998) 3月20日

(51)Int.Cl.⁸

識別記号

F I

G 0 3 G 9/08
9/10

G 0 3 G 9/08
9/10
9/08

3 7 4

請求項の数 2 (全 10 頁)

(21)出願番号 特願平1-223137

(22)出願日 平成1年(1989) 8月31日

(65)公開番号 特開平3-87752

(43)公開日 平成3年(1991) 4月12日

審査請求日 平成7年(1995) 5月12日

(73)特許権者 999999999

キヤノン株式会社

東京都大田区下丸子3丁目30番2号

(72)発明者 永塚 貴幸

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キ
ヤノン株式会社内

(72)発明者 岡戸 謙次

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キ
ヤノン株式会社内

(72)発明者 神林 誠

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キ
ヤノン株式会社内

(74)代理人 弁理士 豊田 善雄 (外1名)

審査官 井上 彌一

(54)【発明の名称】 静電荷像現像用現像剤

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】少なくとも非磁性の着色剤含有微粒子と流動性付与剤とを有するトナー及び磁性粒子を含む静電荷像現像用現像剤において、

該現像剤の凝集度をa%、該磁性粒子のみの凝集度をb%とした時、下記式

$10 < a < 50, 3 < b < 10, 4 < a/b < 10$

を満足し、

前記トナーの体積平均径が6~10 μ mであり、5 μ m以

式中、Vは6.35~10.1 μ mの粒径を有するトナー粒子の体積%を示

し、Nは、6.35~10.1 μ mの粒径を有するトナー粒子の個数%を示

し、 $\overline{d_v}$ は全トナー粒子の体積平均径を示す。

下の粒径を有するトナー粒子が15~40個数%含有され、12.7~16.0 μ mの粒径を有するトナー粒子が0.1~5.0体積%含有され、16 μ m以上の粒径を有するトナー粒子が1.0体積%以下含有され、6.35~10.1 μ mのトナー粒子が、下記式

$$9 \leq \frac{V \times \overline{d_v}}{N} \leq 14$$

を満足し、

前記磁性粒子の平均粒径が20~60 μ mであることを特徴

(2)

とする静電荷像現像用現像剤。

【請求項 2】前記流動性付与剤として、①該磁性粒子との摩擦帯電量の絶対値が $50 \mu\text{C/g}$ 以上で、BET 法による比表面積 S_A が $80 \sim 300 \text{m}^2/\text{g}$ である疎水性無機酸化物 A を樹脂粒子に対して m 重量% 含有しており、かつ②該磁性粒子との摩擦帯電量の絶対値が $20 \mu\text{C/g}$ 以下で、BET 法による比表面積 S_B が $30 \sim 200 \text{m}^2/\text{g}$ の親水性無機酸化物 B を樹脂粒子に対して n 重量% 含有しており、下記式

$$S_A \geq S_B, m \geq n, 0.3 \leq m + n \leq 1.5$$

を満足することを特徴とする請求項 1 に記載の静電荷像現像用現像剤。

【発明の詳細な説明】

【産業上の利用分野】

本発明は、電子写真法あるいは静電印刷法などにおいて電氣的潜像を現像するのに用いられる静電荷像現像用現像剤に関する。

【従来の技術】

近年、カラー複写機等の画像形成装置が広く普及するに従い、その用途も多種多様に広がり、その画像品質への要求も厳しくなっている。一般の写真、カタログ、地図の如き画像の複写では、微細な部分に至るまで、つぶれたり、とぎれたりすることなく、極めて微細且つ忠実に再現することが求められている。

また、最近、デジタルな画像信号を使用していた電子写真用カラー複写機の如き画像形成装置では、潜像は一定電位のドットが集まって形成されており、ベタ部、ハーフトーン部およびライト部はドット密度をかえることによって表現されている。ところが、ドットに忠実にトナー粒子がのらず、ドットからトナー粒子がはみ出した状態では、デジタル潜像の黒部と白部のドット密度の比に対応するトナー画像の階調性が得られないという問題点がある。さらに、画質を向上させるために、ドットサイズを小さくして解像度を向上させる場合には、微小なドットから形成される潜像の再現性がさらに困難になり、解像度および特にハイライト部の階調性の悪い、シャープネスに欠けた画像となる傾向がある。

式中、 V は $6.35 \sim 10.1 \mu\text{m}$ の粒径を有するトナー粒子の体積% を示し、 N は、 $6.35 \sim 10.1 \mu\text{m}$ の粒径を有するトナー粒子の個数% を示し、 \bar{dv} は全トナー粒子の体積平均径を示す。

を満足し、

前記磁性粒子の平均粒径が $20 \sim 60 \mu\text{m}$ であることを特徴とする静電荷像現像用現像剤に関する。

即ち、本発明者らは鋭意研究の結果、現像剤及び磁性粒子の凝集度は、トナー飛散と密接な関わりがあり、上記の条件を満足する場合、トナー飛散が非常に少なくなることを見出した。

上記 a/b という変数のうち、分母の b は、磁性粒子だけの測定値であり、測定条件などを補正する意味を持

これに対して、画質をよくするという目的のために、トナーを小粒径化することが提案されている。しかし、これにともない、いつかの問題点が発生する。その中でも特に、画像濃度を確保しながら、トナー飛散を押えるという点が、重要である。すなわち、トナーを小粒径化すると、磁性粒子の表面を少ないトナー量で覆ってしまうので、トナー飛散を生じないようにするには、トナー濃度を下げなくてはならない。しかし、トナー濃度を下げた場合、画像濃度も下がってしまう。このように、従来まではトナー飛散と画像濃度のバランスを取ることが困難であった。

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、画像濃度が高く、細線再現性、ハイライト階調性の優れた現像剤を提供するものである。

さらに本発明の目的は、長期のランニング、急激なトナー補給、長期間の放置など、広範囲な使用条件において、トナー飛散が生じにくい現像剤を提供するものである。

【課題を解決するための手段及び作用】

具体的には、本発明は、少なくとも非磁性の着色剤含有微粒子と流動性付与剤とを有するトナー及び磁性粒子を含む静電荷像現像用現像剤において、

該現像剤の凝集度を $a\%$ 、該磁性粒子のみの凝集度を $b\%$ とした時、下記式

$$10 < a < 50, 3 < b < 10, 4 < a/b < 10$$

を満足し、

前記トナーの体積平均径が $6 \sim 10 \mu\text{m}$ であり、 $5 \mu\text{m}$ 以下の粒径を有するトナー粒子が $15 \sim 40$ 個数% 含有され、 $12.7 \sim 16.0 \mu\text{m}$ の粒径を有するトナー粒子が $0.1 \sim 5.0$ 体積% 含有され、 $16 \mu\text{m}$ 以上の粒径を有するトナー粒子が 1.0 体積% 以下含有され、 $6.35 \sim 10.1 \mu\text{m}$ のトナー粒子が、下記式

$$9 \leq \frac{V \times \bar{dv}}{N} \leq 14$$

つ。よって、 a/b は、値が大きければ、トナーと磁性粒子の引力が強く、分離しにくいことを示しており、現像剤として考えた場合、トナーの入れかわりが悪く、補給トナーが磁性粒子と接触できず、そのまま飛散してしまう。また逆に a/b が小さければ、トナーと磁性粒子の引力が弱いことを示しており、磁性粒子と接触しているトナーであっても、トナー飛散しやすい。

トナーと磁性粒子の引力は、主にクーロン力によると考えられるが、通常の帯電量の測定では、必ずしも、帯

(3)

電量とトナー飛散はよい相関を示すとは限らない。すなわち、トナー飛散に影響を与える因子は、帯電量以外にトナー濃度、帯電量の分布、クーロン力以外の引力、トナー及び磁性粒子の形状や粒度分布、などがあるからである。しかしながら本発明の凝集度という因子は、トナー飛散とよい相関を示し、 a/b が上記条件を満足する現像剤はトナー飛散が非常に少ない。

また、 a/b が上記条件を満足することは、もう一方の画像濃度という意味においても、重要である。すなわち、 a/b が大きい場合、トナーと磁性粒子が分離しないので、トナーが現像されず、画像濃度が低くなってしまふ。逆に a/b が小さい場合は、カブリの増加が起こってしまう。

本発明者らは、画像濃度とトナー飛散の両立を図るためにさらに以下の構成を採った。

前記流動性付与剤として、該磁性粒子との摩擦帯電量の絶対値が $50 \mu\text{C/g}$ 以上で、BET法による比表面積 S_A が $80 \sim 300 \text{m}^2/\text{g}$ である疎水性無機酸化物Aを樹脂粒子に対して m 重量%含有しており、かつ②該磁性粒子との摩擦帯電量の絶対値が $20 \mu\text{C/g}$ 以下で、BET法による比表面積 S_B が $30 \sim 200 \text{m}^2/\text{g}$ の親水性無機酸化物Bを樹脂粒子に対して n 重量%含有しており、下記式

$$S_A \geq S_B, m \geq n, 0.3 \leq m + n \leq 1.5$$

を満足することを特徴とする静電荷像現像用現像剤である。

流動性付与剤として、該磁性粒子との摩擦帯電量の絶対値が $50 \mu\text{C/g}$ 以上でBET法による比表面積 S_A が $80 \sim 300 \text{m}^2/\text{g}$ である疎水性無機酸化物Aを用いることにより、トナーの流動性が良好となり、磁性粒子とトナーの接触が増加し、トナー補給した時に、すみやかに帯電付与され、トナー飛散しにくいトナーとなる。

また、これと併用して、該磁性粒子との摩擦帯電量の絶対値が $20 \mu\text{C/g}$ 以下でBET法による比表面積 S_B が $30 \sim 200 \text{m}^2/\text{g}$ の親水性無機酸化物Bを用いることにより、トナーの帯電量を下げることができる。ただ単にトナーの帯電量を下げただけでは、トナー飛散に不利なのであるが、帯電量の低下は、一方でトナーの現像性を上げることになる。そのため、親水性無機酸化物Bを用いない場合と同等の画像濃度を出すためには、トナー濃度を下げることができるので、トナー飛散に有利となる。この関係は、一見単なるトレード・オフに見えるが、トナー補給を考えた時には、トナー濃度が低い場合（本発明の場合）の方が、補給トナーを受け入れる余裕があるので、結局トナー飛散に有利となる。

また、上記2種の流動性付与剤を併用し、添加量を上記の範囲にすることによって、好適な帯電量と好適な流動性になるので、現像性についても良好となる。

さらに本発明では、感光体上に形成された潜像を忠実に再現し、特に微小な潜像であるハイライトの部の階調性、および解像性に優れ、従来の非磁性トナーより少な

い消費量で良好な現像を行い、また、キャリア付着がなく、現像剤の搬送性も良好で、高画像濃度と、トナー飛散がないことを実現するために以下の構成をとった。

本発明のトナーにおいて、前述のような効果が得られる理由は、必ずしも明確でないが、以下のように推定される。

すなわち、本発明のトナーにおいては、 $5 \mu\text{m}$ 以下の粒径のトナー粒子が $15 \sim 40$ 個数%であることが一つの特徴である。従来、トナーにおいては $5 \mu\text{m}$ 以下のトナー粒子は、帯電量コントロールが困難であったり、トナーの流動性を損ない、また、トナー飛散して機械を汚す成分として、さらに、画像のカブリを生じる成分として、積極的に減少することが必要であると考えられていた。

しかしながら、本発明者らの検討によれば、 $5 \mu\text{m}$ 程度のトナー粒子が高品質な画質を形成するための必須の成分であることが判明した。

例えば、 $0.5 \mu\text{m} \sim 30 \mu\text{m}$ にわたる粒度分布を有する非磁性トナーおよびキャリアを有する二成分系現像剤を用いて、感光体上の表面電位を変化し、多数のトナー粒子が現像され易い大きな現像電位コントラストから、ハーフトーンへ、さらに、ごくわずかのトナー粒子しか現像されない小さな微小ドットの潜像まで、感光体上の潜像電位を変化させた潜像を現像し、感光体上の現像されたトナー粒子を集め、トナー粒度分布を測定したところ、 $8 \mu\text{m}$ 以下の非磁性トナー粒子が多く、特に $5 \mu\text{m}$ 程度の非磁性トナー粒子が微小ドットの潜像上に多いことが判明した。すなわち、 $5 \mu\text{m}$ 程度の粒系の非磁性トナー粒子が感光体の潜像の現像に円滑に供給される場合に潜像に忠実であり、潜像からはみ出すことなく、真に再現性の優れた画像がえられるものである。

また、本発明の非磁性トナーにおいては、 $12.7 \sim 16.0 \mu\text{m}$ の範囲の粒子が $0.1 \sim 5.0$ 体積%であることがひとつの特徴である。

これは、前述の $5 \mu\text{m}$ 程度の粒径の非磁性トナー粒子の存在の必要性和関係があるが、 $5 \mu\text{m}$ 以下の粒径の非磁性トナー粒子は、確かに微小ドットの潜像を忠実に再現する能力を有するが、それ自身かなり凝集性が高く、そのため非磁性トナーとしての流動性が損われることがある。

本発明者らは、流動性の改善を目的として、前述の2種以上の無機酸化物を添加することによって、流動性の向上を図ったが、無機添加物を添加する手段だけでは、画像濃度、トナー飛散、カブリ等すべての項目を満足させる条件が非常に狭いことが確認された。それ故、本発明者らは、さらにトナーの粒度分布について検討を重ねたところ、 $5 \mu\text{m}$ 以下の粒径の非磁性トナーを $15 \sim 40$ 個数%含有させた上で、 $12.7 \sim 16.0 \mu\text{m}$ のトナー粒子を $0.1 \sim 5.0$ 体積%含有させることによって流動性の問題も解決し、高画質化が達成できることを知見した。すなわち、 $12.7 \sim 16.0 \mu\text{m}$ の範囲のトナー粒子が $5 \mu\text{m}$ 以下の

(4)

非磁性トナー粒子に対して、適度にコントロールされた流動性をもつためと考えられ、その結果、コピーまたはプリントアウトを続けた場合でも高濃度で解像性および階調性のすぐれたシャープな画像が提供されるものである。

$$9 \leq \frac{V \times \bar{d} v}{N} \leq 14$$

なる関係を本発明の負帯電性カラートナーが満足していることも特徴のひとつである。

本発明者らは、粒度分布の状態と現像特性を検討するなかで、上記式で示すような最も目的を達成するに適した粒度分布の存在状態があることを知見した。

すなわち、一般的な風力分級によって粒度分布を調整した場合、上記値が大きいということは微小ドット潜像を忠実に再現する5 μ m程度のトナー粒子は増加し、上記値が小さいということは逆に5 μ m程度のトナー粒子は減少することを示していると解される。

したがって、 $\bar{d} v$ が6~10 μ mの範囲にあり、かつ、上記関係式をさらに満足する場合に、良好なトナー流動性および忠実な潜像再現性が達成される。

また、16 μ m以上の粒径の非磁性トナー粒子が1.0体積%以下にし、できるだけ少ない方が好ましい。

本発明の磁性粒子は、従来知られている磁性粒子とは異なり、平均粒径は小さく微粉の存在量、粗粉の存在量をコントロールしているので粒度分布が非常に狭く、シャープカットされているため、キャリア付着に悪影響を与える超微粉もほとんどなく、粒径のそろった均一の小粒径粒子である。そのため、トナーとの摩擦帯電性の立上りも好ましく改良されている。又、小粒径で均質であることにより、粒子中に内包しうる帯電性の良好なトナー量も粒径のブロードな磁性粒子に比してはるかに多い。粒径のブロードな磁性粒子を用いた場合、微粉粒子は往々にして現像時に感光体上へキャリア付着する現象が惹起する。又、粗粉粒子と混合されるトナーは帯電的に高すぎる電荷量を得て、現像しにくいトナーとなる場合が多い。

また、250メッシュ以上の粗粒子の量を示す粗粉量は画像の鮮鋭性と密接に関係し、1~7重量%であることが好ましい。7重量%を越える場合であると、キャリアのトナー搬送能力が低下し、トナー非画像への飛び散りが増加し、画像の解像力の低下や、ガサツキが顕在化しやすくなる。そのため、250メッシュ以上は7重量%以下、好ましくは5重量%以下であるのが良い。

一方、1重量%未満であると、現像剤の流動性が悪くなり、現像器内での現像剤の片寄りなどが生じ安定な画像が得られにくくなる。

磁性粒子の平均粒径は20~60 μ が好ましく、より好ましくは30~56 μ である。20 μ 未満の平均粒径では、感光体へのキャリア付着が激増し、60 μ を越える平均粒径の磁性粒子は、カラー複写のハイライト再現性を悪化させ

る。

さらに、6.35~10.1 μ mのトナー粒子について、その体積% (V) と個数% (N) と体積平均粒径 ($\bar{d} v$) のあいだに、

$$(6 \leq \bar{d} v \leq 10)$$

る。

本発明に用いる疎水性無機酸化物としては、80m²/g以上の比表面積を有し、磁性粒子との摩擦帯電量の絶対値が50 μ c/g以上の負帯電性無機酸化物が好ましい。好ましい例として、ケイ素ハロゲン化合物の気相酸化により生成されたシリカ微粉体に疎水化处理した処理シリカ微粉体が挙げられる。該処理シリカ微粉体において、メタノール滴定試験によって測定された疎水化度が30~80の範囲の値を示すようにシリカ微粉体を処理したものが特に好ましい。

疎水化方法としてはシリカ微粉体と反応、あるいは物理吸着する有機ケイ素化合物で化学的に処理することによって付与される。

好ましい方法としては、ケイ素ハロゲン化合物の蒸気相酸化により生成されたシリカ微粉体を有機ケイ素化合物で処理する。

その様な有機ケイ素化合物の例は、ヘキサメチルジシラザン、トリメチルシラン、トリメチルクロロシラン、トリメチルエトキシシラン、ジメチルジクロロシラン、メチルトリクロロシラン、アリルジメチルクロロシラン、アリルフェニルジクロロシラン、ベンジルジメチルクロロシラン、ブロムメチルジメチルクロロシラン、 α -クロロエチルトリクロロシラン、 ρ -クロロエチルトリクロロシラン、クロルメチルジメチルクロロシラン、トリオルガノシリルメルカプタン、トリメチルシリルメルカプタン、トリオルガノシリルアクリレート、ビニルジメチルアセトキシシラン、ジメチルエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、ヘキサメチルジシロキサン、1,3-ジビニルテトラメチルジシロキサン、1,3-ジフェニルテトラメチルジシロキサンおよび1分子当たり2から12個のシロキサン単位を有し末端に位置する単位にそれぞれ1個宛のSiに結合した水酸基を含有するジメチルポリシロキサンがある。これらは1種あるいは2種以上の混合物で用いられる。

その処理シリカ微粉体の粒径としては0.003~0.1 μ の範囲のものを使用することが好ましい。市販品としては、タラノックス-500 (タルコ社)、AEROSIL R-972 (日本アエロジル社) がある。

一方、親水性の無機酸化物としては、アルミナ、酸化チタンが気相法によって比較的容易にシャープな粒度のものを得ることができるので好ましいが、製造法、結晶構造について特に制約はない。ただし粒子の形状が極端

(5)

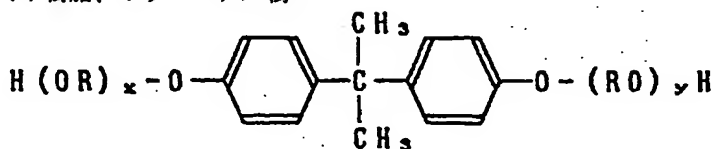
に角ばった形状、針状となるものは好ましくない。

本発明の負帯電性着色剤含有樹脂粒子に使用する結着物質としては、従来電子写真用トナー結着樹脂として知られる各種の材料樹脂が用いられる。

例えば、ポリスチレン、スチレン・ブタジエン共重合体、スチレン・アクリル共重合体等のスチレン系共重合体、ポリエチレン、エチレン・酢酸ビニル共重合体、エチレン・ビニルアルコール共重合体のようなエチレン系共重合体、フェノール系樹脂、エポキシ系樹脂、アクリルフタレート樹脂、ポリアミド樹脂、ポリエステル樹脂、マレイン酸系樹脂等である。また、いずれの樹脂もその製造方法等は特に制約されるものではない。

これらの樹脂の中で、特に負帯電能の高いポリエステル系樹脂を用いた場合、本発明の効果は絶大である。すなわち、ポリエステル系樹脂は、定着性にすぐれ、カラートナーに適している反面、負帯電能が強く帯電が過大になりやすいが、本発明の構成にポリエステル樹脂を用いると弊害は改善され、優れたトナーが得られる。

特に、次式



(式中Rはエチレンまたはプロピレン基であり、x, yはそれぞれ1以上の整数であり、かつx+yの平均値は2~10である。)で代表されるビスフェノール誘導体もしくは置換体をジオール成分とし、2価以上のカルボン酸またはその酸無水物またはその低級アルキルエステルとからなるカルボン酸成分(例えばフマル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、フタル酸、テレフタル酸、トリメリット酸、ピロメリット酸など)とを共縮重合したポリエステル樹脂がシャープな熔融特性を有するのでより好ましい。

特に、トラペンでの光透過性の点で、90℃における見掛粘度が $5 \times 10^4 \sim 5 \times 10^6$ ポイズ、好ましくは $7.5 \times 10^4 \sim 2 \times 10^6$ ポイズ、より好ましくは $10^5 \sim 10^6$ ポイズであり、100℃における見掛粘度は $10^4 \sim 5 \times 10^5$ ポイズ、好ましくは $10^4 \sim 3 \times 10^5$ ポイズ、より好ましくは $10^4 \sim 2 \times 10^5$ ポイズであることにより、光透過性良好なカラーOHPが得られ、フルカラートナーとしても定着性、混色性及び耐高温オフセット性に良好な結果が得られる。90℃における見掛粘度 P_1 と100℃における見掛粘度 P_2 との差の絶対値が、 $2 \times 10^5 < |P_1 - P_2| < 4 \times 10^6$ の範囲にあるのが特に好ましい。

着色剤としては公知の染料、例えばフタロシアニンブルー、インダスレンブルー、ピーコックブルー、パーマネントレッド、レーキレッド、ローダミンレーキ、ハンザイエロー、パーマネントイエロー、ベンジジンイエロー等広く使用することができる。その含有量としては、OHPフィルムの光透過性に対し敏感に反映するよう結着樹脂100重量部に対して12重量部以下であり、好ましくは0.5~9重量部である。

本発明に係るトナーには荷電特性を安定化するために荷電制御剤を配合しても良い。その際トナーの色調に影響を与えない無色または淡色の荷電制御剤が好ましい。本発明においては、負荷電性現像剤を使用したとき、本発明は一層効果的になり、その際の負荷電制御剤としては例えばアルキル置換サリチル酸の金属錯体(例えばジ

ターシャリーブチルサリチル酸のクロム錯体または亜鉛錯体)の如き有機金属錯体が挙げられる。負荷電制御剤をトナーに配合する場合には結着樹脂100重量部に対して0.1~10重量部、好ましくは0.5~8重量部添加するのが良い。

本発明に使用される磁性粒子としては、例えば表面酸化または未酸化の鉄、ニッケル、銅、亜鉛、コバルト、マンガ、クロム、希土類等の金属及びそれらの合金または酸化物及びフェライトなどが使用できる。また、その製造方法として特別な制約はない。

本発明においては、上記磁性粒子の表面を樹脂等で被覆するが、その方法としては、樹脂等の被覆材を溶剤中に溶解もしくは懸濁せしめて塗布し磁性粒子に付着せしめる方法、単に粉体で混合する方法等、従来公知の方法がいずれも適用できる。被覆層の安定のためには、被覆材が溶剤中に溶解する方が好ましい。

上記磁性粒子の表面への被覆物質としては、トナー材料により異なるが、例えば、アミノアクリレート樹脂、アクリル樹脂、あるいはそれらの樹脂とスチレン系樹脂との共重合体などが好適である。負帯電する樹脂としては、シリコーン樹脂、ポリエステル樹脂、ポリテトラフルオロエチレン、モノクロロトリフルオロエチレン重合体、ポリフッ化ビニリデンなどが、帯電系列において負側に位置し、好適であるが、必ずしもこれに制約されない。

本発明に最適なものは、アクリル樹脂あるいはそれらの樹脂とスチレン系樹脂との共重合体などである。

被覆物質の選択においては、トナー飛散防止の観点から帯電の保持力を考慮に入れる必要がある。たとえば、帯電能は高くても、その帯電が安定でなく、リークが速ければ、トナー飛散が生じてしまうので、放置による影響も検討して選択する必要がある。

本発明に用いられる磁性粒子の材質として最適なものは、98%以上のCu-Zn-Fe(組成比(5~20):(5~20):(30~80))の組成からなるフェライト粒子であ

(6)

って、これは表面平滑化が容易で帯電付与能が安定し、かつコートを実定にできるものである。

上記化合物の被覆量は、磁性粒子の帯電付与特性が前述の条件を満足するよう適宜決定すれば良いが、一般には総量で本発明の磁性粒子に対し0.1~30重量%（好ましくは0.3~20重量%）である。

また、本発明においては、滑剤としての脂肪酸金属塩、例えばステアリン酸亜鉛、ステアリン酸アルミなどまたはフッ素含有重合体の微粉末、例えばポリテトラフルオロエチレン、ポリビニリデンフルオライド等およびテトラフルオロエチレン-ビニリデンフルオライド共重合体の微粉末あるいは、酸化セリウム、炭化ケイ素、チタン酸ストロンチウムの如き研磨剤あるいは酸化スズ、酸化亜鉛等の導電性付与剤を添加しても良い。

本発明に係る負帯電性着色剤含有樹脂粒子を作製するには、熱可塑性樹脂を必要に応じて着色剤としての顔料又は染料、荷電制御剤、その他の添加剤等をボールミルの如き混合機により充分混合してから加熱ロール、ニーダー、エクストルーダーの如き熱混練機を用いて熔融、捏和及び練肉して樹脂類を互いに相溶せしめた中に顔料又は染料を分散又は溶解せしめ、冷却固化後粉碎及び厳密な分級をおこなって本発明に係るところの着色剤含有樹脂粒子を得ることが出来る。

以下に、本発明において使用する特性値の測定法につ

$$\begin{aligned} \text{凝集度 (\%)} &= \frac{100 \text{メッシュフルイ上の試料重量}}{10 \text{ g}} \times 100 \\ &+ \frac{150 \text{メッシュフルイ上の試料重量}}{10 \text{ g}} \times \frac{3}{5} \times 100 \\ &+ \frac{200 \text{メッシュフルイ上の試料重量}}{10 \text{ g}} \times \frac{1}{5} \times 100 \end{aligned}$$

(a 値の測定)

測定しようとする現像剤10gを50ccのポリビンに入れ、1分間攪拌する。次に、磁性粒子の凝集度を測定したと同じ条件で現像剤の凝集度を測定する。上記の磁性粒子を現像剤にかえた以外はすべて同様にして現像剤の凝集度及びa/bの値を得る。

(2) トナーの粒度測定

トナーの粒度分布は種々の方法によって測定できるが、本発明においてはコールターカウンターを用いて行った。

すなわち、測定装置としてはコールターカウンターTA-II型（コールター社製）を用い、個数分布、体積分布を出力するインターフェイス（日科機製）およびCX-1パーソナルコンピュータ（キヤノン製）を接続し電解液は1級塩化ナトリウムを用いて1%NaCl水溶液を調製する。測定法としては前記電解水溶液100~150ml中に分散

いて述べる。

(1) 凝集度測定

(磁性粒子の分離)

たとえば、第1図に示すようなメッシュを取り付けられる容器に500メッシュをセットし、現像剤を入れて、第1図のように吸引する。容器中に残った磁性粒子を本測定に用いる。この分離の方法では、500メッシュより細かい磁性粒子は、取り除かれてしまうが、本測定の結果には、ほとんど影響を与えないことを確認した。（本発明に用いる磁性粒子において、トナーと混合する前の磁性粒子と比較した結果）

(b 値測定)

現像剤から分離した磁性粒子を、10g秤量する。測定装置としては、パウダーテスター（細川ミクロン社製）を用いる。振動台に200メッシュ、150メッシュ、100メッシュのフルイを目開きの狭い順、すなわち、100メッシュフルイが最上位にくるように200メッシュ、150メッシュ、100メッシュの順に重ねてセットする。

振動台への入力電圧を12.0Vになるようにし、セットした60メッシュフルイ上に正確に秤量した磁性粒子10gを乗せ、15秒間振動を加える。その後、各フルイ上に残った試料の重量を測定して下式にもとづき凝集度を得る。

剤として界面活性剤、好ましくはアルキルベンゼンスルホン酸塩を0.1~5ml加え、さらに測定試料を2~20mg加える。試料を懸濁した電解液は超音波分散器で約1~3分間分散処理を行い、前記コールターカウンターTA-II型により、アパチャーとして100μアパチャーを用いて、個数を基準として2~40μの粒子の粒度分布を測定して、それから本発明に係るところの値を求めた。

(3) 摩擦帯電量測定

第1図が摩擦帯電量測定装置の説明図である。先ず測定しようとする粒子と現像剤として使用する磁性粒子の混合物を作る。混合の比率はトナー及び着色剤含有微粒子の場合には、磁性粒子95重量部に対して5重量部であり、流動性付与剤の場合には磁性粒子98重量部に対して2重量部である。

測定しようとする粒子及び磁性粒子を測定環境に置いて、12時間以上放置した後ポリエチレン製のビンに入

(7)

れ、十分混合、撹拌する。

次に、底に500メッシュ（磁性粒子の通過しない大きさに適宜変更可能）の導電性スクリーン3のある金属製の測定容器2に摩擦帯電量を測定しようとする粒子と磁性粒子の混合物を入れ金属製のフタ4をする。このときの測定容器2全体の重量を秤り W_1 (g)とする。次に、吸引機1（測定容器2と接する部分は少なくとも絶縁体）において、吸引口7から吸引し風量調節弁6を調整して真空計5の圧力を250mmAqとする。この状態で充分（約2分間）吸引を行ないトナーを吸引除去する。このときの電位計9の電位をV（ボルト）とする。ここで8はコンデンサーであり容量をC（ μ F）とする。また、吸引後の測定容器全体の重量を秤り W_2 (g)とする。この摩擦帯電量T（ μ c/g）は下式の如く計算される。

$$T (\mu c/g) = \frac{C \times V}{W_1 - W_2}$$

(4) 磁性粒子粒度分布測定法

$$\begin{aligned} \text{平均粒径} (\mu) = & \frac{1}{100} \times \left\{ (100\text{MESH篩の残量}) \times 140 + \right. \\ & (145\text{MESH篩の残量}) \times 122 + (200\text{MESH篩の残量}) \times 90 \\ & + (250\text{MESH篩の残量}) \times 68 + (350\text{MESH篩の残量}) \times 52 \\ & \left. + (400\text{MESH篩の残量}) \times 38 + (\text{全篩通過量}) \times 17 \right\} \end{aligned}$$

キャリアの500メッシュ以下の量は50gの試料量を500メッシュ標準ふるいの上に掛けて下から吸引して重量減少から算出する。

(5) 疎水化度測定

メタノール滴定試験は、疎水化された表面を有するシリカ微粉体の疎水化度を確かめる実験的試験である。

処理されたシリカ微粉体の疎水化度を評価するために本明細書において規定される“メタノール滴定試験”は次の如く行う。供試シリカ微粉体0.2gを容量250mlの三角フラスコ中の水50mlに添加する。メタノールをビューレットからシリカの全量が湿潤されるまで滴定する。この際フラスコ内の溶液はマグネチックスターラーで常時撹拌する。その終点はシリカ微粉体の全量が液体中に懸濁されることによって観察され、疎水化度は終点に達した際のメタノールおよび水の液状混合物中のメタノールの百分率として表わされる。

〔実施例〕

以下に実施例をもって本発明を詳細に説明する。尚、「%」及び「部」は、重量%及び重量部を示す。

実施例1

プロポキシ化ビスフェノールとフマル酸を縮合して得られたポリエステル樹脂 100部
フタロシアニン顔料 5部

1. 試料約100gを0.1gの桁まで計り取る。

2. 篩は、100Meshから400Meshの標準篩（以下篩という）を用い、上から100, 145, 200, 250, 350, 400の大きさの順に積み重ね底には受け皿を置き、試料は一番上の篩に入れてふたをする。

3. これを振動機によって水平回転数毎分285 \pm 6回、振動回数毎分150 \pm 10回で15分間ふるう。

4. ふるった後、各篩及び受け皿内の鉄粉を0.1gの桁まで計り取る。

5. 重量百分率で小数第2位まで算出し、JIS-Z8401によって小数第1位まで丸める。

ただし、篩の枠の寸法は篩面から上の内径が200mm、上面から篩面までの深さが45mmであること。

各部分の鉄粉の重量の総和は、始め取った試料の質量の99%以下であってはならないこと。

また、平均粒径は、上述の粒度分布測定値より、下式に従って求める。

ジーターシャリーブチルサリチル酸のクロム錯塩4部をヘンシェルミキサーにより十分予備混合を行った後、3本ロールミルで少なくとも2回以上熔融混練し、冷却後ハンマーミルを用いて粒径約1~2mm程度に粗粉碎した。次いでエアージェット方式による微粉碎機で微粉碎した。さらに、得られた微粉碎物を多分割分級装置で分級して体積平均粒径8.3 μ , 5 μ 以下が25個数%, 12.7 μ ~16 μ が1.6体積%, 16 μ 以上が実質上0%,

$$\frac{V \times d_v}{N} \text{が} \frac{67 \times 8.3}{46} = 12.1$$

である着色剤含有樹脂粒子を得た。

上記着色剤含有樹脂粒子100部に対して、BET法による比表面積が100m²/gであり、帯電量-3 μ c/gのアルミナ微粉体0.3部とBET法による比表面積が250m²/gであり、ヘキサメチルジシラザンで疎水化処理したシリカ微粉体（帯電量-80 μ c/g）0.5部をあわせて外添してシアントナーとした。参考のために、多分割分級機を用いての分級工程を第2図に模式的に示し、該多分割分級機の断面斜視図（立体図）を第3図に示した。

このシアントナー6部に対し、スチレン-アクリル酸-メタクリル酸2エチルヘキシル共重合体で表面被覆したCu-Zn-Fe系フェライト粒子（表-2のキャリア■）

(8)

94部を混合して現像剤とした。

この現像剤の凝集度は、40%であり、該フェライト粒子の凝集度は、7.5%、 $a/b=5.3$ であった。

この現像剤を用い、市販の普通紙複写機（CLC-1 キヤノン製）をスリーブ周速280mm/secとなるように改造し、30,000枚のランニングテストを常温常湿（23℃、60%RH）、低温低湿（15℃、10%RH）、高温高湿（32.5℃、85%RH）の各環境において行った結果、いずれの環境においても十分な画像濃度の高画質な画像が得られ、複写機内のトナー飛散も目立たなかった。

比較例1

流動性付与剤として、実施例1で用いたアルミナ微粉体1.0部だけを使用したことを除いては、実施例1と同様に行ったところ、現像剤の凝集度は、13%であり、 a/b は、1.7であった。また、テストの結果、高温高湿下では著しいトナー飛散が起り、常温常湿下においても、トナー飛散が起ったので、ランニングテストを5,000枚で中止した。

実施例2

流動性付与剤として、BET法による比表面積が220m²/gであり、ジメチルジクロロシランで疎水化処理したシリカ微粉体0.6部と、BET法による比表面積が60m²/gである酸化チタン微粉体（帯電量+5μc/g）0.3部をあわせて使用したことを除いては実施例1と同様に行ったところ、現像剤の凝集度は、35%であり、 a/b は、4.7であった。また、テストの結果、トナー飛散防止と、高画像濃度の両立が達成されている良好な結果が得られた。

比較例2

磁性粒子として、スチレン-メタクリル酸メチル-アクリル酸2-ヒドロキシエチルからなるスチレン-アクリル系共重合体（3:6:1）をヘキサメトキシメチルシランで架橋させた樹脂を表面被覆したCu-Zn-Fe系フェライト粒子（表-2キャリア■）を使用したことを除いては、実施例1と同様に行ったところ、現像剤の凝集度は、68%、磁性粒子だけの凝集度は、4.0%であり、 a/b は、17であった。また、テストの結果、低温低湿下において、画像濃度が薄く、ランニングを進めるにつれてさらに低下した。また、高温高湿下において、1昼夜放置した後にランニングを始めると、初期50枚程度までトナー飛散が目立った。

実施例3

実施例1において、

体積平均粒径 8.0μ

5μ以下が 36個数%

12.7~16μ 1.6体積%

16μ以上 実質上0%

$$\frac{V \times \bar{d}^3}{N} \text{ が } \frac{65 \times 8.0}{38} = 13.7$$

である着色剤含有樹脂粒子を使用する以外は実施例1と同様に行ったところ、現像剤の凝集度は31%、 $a/b=4.1$ であった。そして、画出しテストでは良好な結果が得られた。

表 - 1

	a (%)	b (%)	a/b	備考(外添剤、粒 度、キャリアな ど)	トナ ー飛 散評 価	画像 評価
実施例1	40	7.5	5.3	シリカ+アルミ ナキャリア④ 8.3μ	○	○
// 2	35	7.5	4.7	シリカ+酸化チ タン	○	○
// 3	31	7.5	4.1	8.0μ	○	○
比較例1	13	7.5	1.7	アルミナのみ	×	×
// 2	68	4.0	1.7	キャリア③	△	×

表 - 2

キャリアNo	実施例 1	比較例 2
	キャリア④	キャリア③
平均粒径	46.0	65.9
+100メッシュ(%)	0	0
~145 // (%)	0	2.1
~200 // (%)	0.1	19.3
~250 // (%)	2.1	34.1
~350 // (%)	71.1	42.9
~400 // (%)	14.0	1.0
-400 // (%)	12.7	0.6
材質	Cu-Znフェラ イト	Cu-Znフェラ イト
コーティング	スチレン-ア クリル	メラミン架橋

【発明の効果】

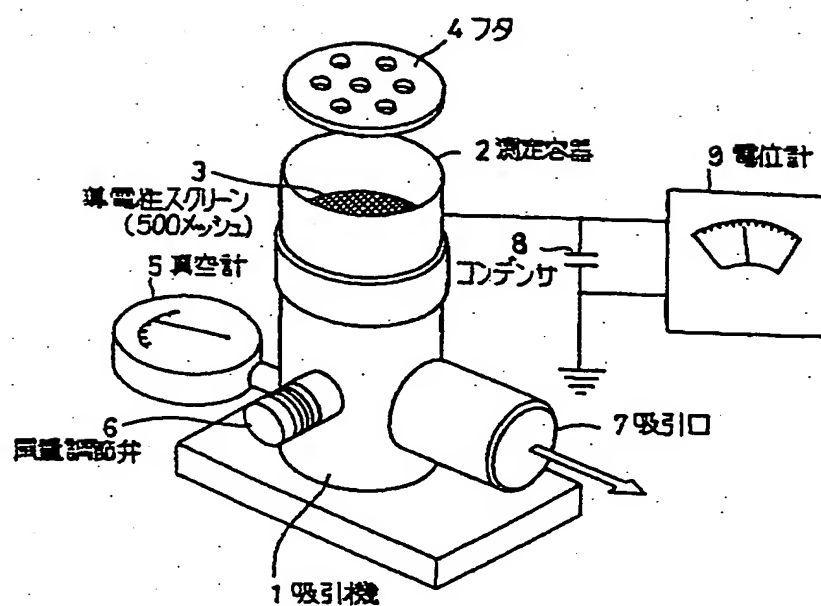
本発明は流動性付与剤の改良を行って、現像剤及び磁性粒子の凝集度を適切なものとすることによって、トナー飛散を防止し、優れた品質の画像を提供できるものである。

【図面の簡単な説明】

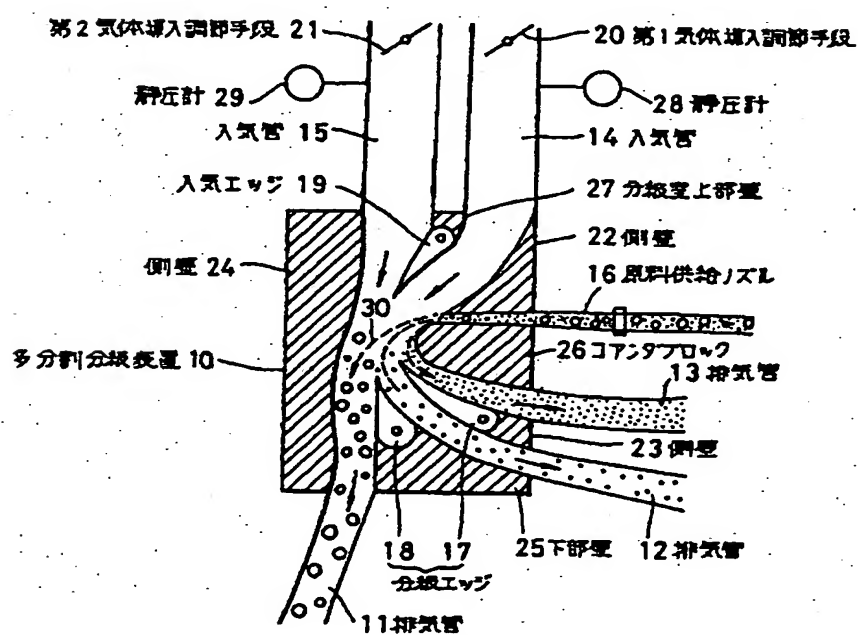
第1図は摩擦帯電量測定装置の説明図、第2図は多分割分級手段を用いた分級工程の説明図、第3図は多分割分級手段の断面斜視図である。

(9)

【第1図】



【第2図】



(10)

【第3図】

